

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-206713

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl. G03G 5/06
G03G 5/05

(21)Application number : 11-002305

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.1999

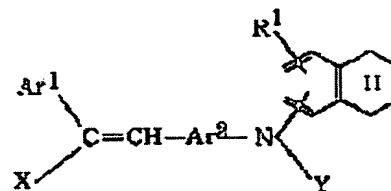
(72)Inventor : TAKEUCHI MASARU
NABETA OSAMU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor high in sensitivity and low in residual potential and stable to ozone, light and heat in an early stage and small in deterioration due to fatigue in repeated uses by using specified organic compounds as charge transfer substance and combining them with an oxidation preventive agent.

SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor is provided on a conductive substrate with photosensitive laminated layers of a charge generating layer and a charge transfer layer or a bifunctional single layer containing the antioxidant and the amine compound represented by the formula in which Ar¹ is an optionally substituted aryl group; Ar² is an optionally substituted phenylene, naphthylene, biphenylene, or anthrylene group; R¹ is an H atom or a lower alkyl or lower alkoxy group; X is an H atom, an optionally substituted alkyl or such aryl group; and Y is an optionally substituted aryl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-206713

(P2000-206713A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 5/06	3 1 3	G 0 3 G 5/06	2 H 0 6 8
5/05	1 0 4	5/05	1 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平11-2305

(22) 出願日 平成11年1月7日 (1999.1.7)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 竹内 勝

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 鍋田 修

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎

Fターム(参考) 2H068 AA16 AA20 AA31 AA34 AA35

BA12 BA13 BA14 BA60 FA02

FA19

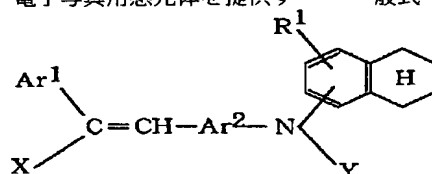
(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【要約】

【課題】 初期においては高感度で残留電位が低く、かつオゾン、光、熱等に対して安定であり、繰り返し使用においても疲労劣化の少ない電子写真用感光体を提供す

る。

【解決手段】 導電性基体上に有機材料を含む感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層に、下記一般式 (I)、



(I)

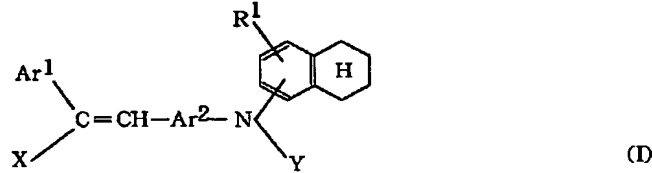
(式中、Ar¹ は置換基を有してもよいアリール基、Ar² は置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、あるいはアントリレン基、R¹ は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基、X

は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基、Yは置換基を有してもよいアリール基を表わす) で示されるアミン化合物と酸化防止剤とを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性基体上に有機材料を含む感光層を

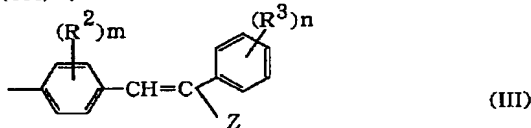
設けた電子写真用感光体において、該感光層に、下記一般式 (I)、



(式中、 Ar^1 は置換基を有してもよいアリール基を表わし、 Ar^2 は置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、あるいはアントリレン基を表わし、 R^1 は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、 X は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を表わし、 Y は置換基を有してもよいアリール基を表わす) で示されるアミン化合物と酸化防止剤とを含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 2】 前記一般式 (I) 中の Y が、下記一般式 (II)、

(式中、 R^1 は前記と同じ意味を表わす) で示される請求項 1 記載の電子写真用感光体。

【請求項 3】 前記一般式 (I) 中の Y が、下記一般式 (III)、

(式中、 R^2 は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、または低級アルキル基を表わし、 Z は水素原子、置換基を有してもよいアリール基を表わし、 m 及び n は 0~4 の整数を表わす) で示される請求項 1 記載の電子写真用感光体。

【請求項 4】 導電性基体上に設けられた前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを有する積層型構造である請求項 1~3 のうちいずれか一項記載の電子写真用感光体。

【請求項 5】 導電性基体上に設けた前記感光層が単層型構造である請求項 1~3 のうちいずれか一項記載の電子写真用感光体。

【請求項 6】 前記酸化防止剤が、ヒンダードフェノール構造単位を有する化合物、ヒドロキシル基を有するクロマン誘導体、有機イオウ系化合物及び有機リン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1~5 のうちいずれか一

項記載の電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電子写真方式のプリンター、複写機等に用いられる電子写真用感光体に関し、特に繰り返し使用においても良好な画像品質を有する感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真用感光体（以下「感光体」とも称する）の感光物質としては、セレンまたはセレン合金などの無機光導電性物質、酸化亜鉛あるいは硫化カドミウム等の無機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたもの、ポリ-N-ビニルカルバゾールまたはポリビニルアントラセン等の有機光導電性物質、フタロシアニン化合物あるいはビスアゾ化合物等の有機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたものや真空蒸着させたものなどが利用されている。

【0003】また、感光体には、暗所で表面電荷を保持する機能、光を受容して電荷を発生する機能、同じく光を受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの層でこれらの機能を合わせ持ったいわゆる単層型感光体と、主として電荷発生に寄与する層と、暗所での表面電荷と光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を積層したいわゆる機能分離積層型感光体とがある。

【0004】これらの感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えばカールソン方式が適用される。この方式での画像形成は、暗所での感光体へのコロナ放電による帯電、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形成、形成された静電潜像のトナーによる現像、現像されたトナー像の紙などの支持体への転写により行われ、トナー像転写後の感光体は除電、残留トナーの除去、光除電などを行った後、再使用に供される。

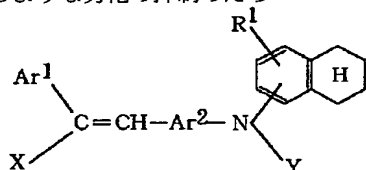
【0005】近年、可とう性、熱安定性、成膜性などの利点により、有機材料を用いた電子写真用感光体が実用化されてきている。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと 2, 4, 7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体（米国特許第 3 484 237 号明細書に記載）、有機顔料を主成分とする感光体（特開昭 47-37543 号公報に記載）、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体（特開昭 47-10785 号

公報に記載)などである。

【0006】最近においては、感光層が電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とからなる機能分離積層型感光体が主流となっており、中でも有機顔料を電荷発生物質として蒸着した層または樹脂中に分散させた層を電荷発生層とし、有機低分子化合物を電荷輸送物質として樹脂中に分散させた層を電荷輸送層として用いた負帯電型感光体が数多く提案されている。

【0007】

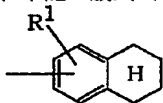
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機材料は無機材料にはない多くの長所を持つが、また同時に電子写真用感光体に要求されるすべての特性を十分に満足するものが得られていないのが現状である。即ち繰り返し使用による帯電電位の低下、残留電位の上昇、感度変化等により、画像品質の劣化が引き起こされる。この劣化の原因については全て解明されているわけではないが、いくつかの要因として、コロナ放電による帯電時に発生するオゾン、 NO_x 等の活性ガス、像露光、除電ランプ光に含まれる紫外線及び熱による電荷輸送物質等の分解などが考えられる。このような劣化の抑制のため



(I)

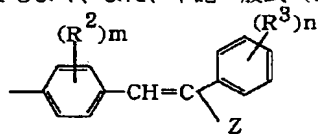
(式中、 Ar^1 は置換基を有してもよいアリール基を表わし、 Ar^2 は置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、あるいはアントリレン基を表わし、 R^1 は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、 X は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を表わし、 Y は置換基を有してもよいアリール基を表わす)で示されるアミン化合物と酸化防止剤とを含有することを特徴とするものである。

【0011】本発明においては、前記一般式(I)中の Y が、下記一般式(II)、



(II)

(式中、 R^1 は前記と同じ意味を表わす)で示される基でもよく、また、下記一般式(III)、



(III)

(式中、 R^2 は水素原子、低級アルキル基または低級ア

に、例えば特開平1-44946号公報ではヒドラゾン誘導体と酸化防止剤の組み合わせ、特開平1-118845号公報ではブタジエン誘導体と酸化防止剤の組み合わせが記載されているが、初期感度の良好なものは繰り返し使用による劣化が改善されず、繰り返し使用による劣化が少ないものは初期感度、帯電特性に問題があり、これらの従来技術によってもいまだ十分な効果が得られていないのが現状である。

【0008】そこで本発明の目的は、初期においては高感度で残留電位が低く、かつオゾン、光、熱等に対して安定であり、繰り返し使用においても疲労劣化の少ない電子写真用感光体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、前記電荷輸送物質として特定の有機化合物を用い、これと酸化防止剤とを組み合わせることで、前記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の電子写真用感光体は、導電性基体上に有機材料を含む感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層に、下記一般式(I)、

ルコキシ基を表わし、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、または低級アルキル基を表わし、 Z は水素原子、置換基を有してもよいアリール基を表わし、 m 及び n は0~4の整数を表わす)で示される基でもよい。

【0012】本発明の電子写真用感光体においては、導電性基体上に設けられた前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを有する積層型構造または単層型構造であり、該感光層に前記一般式(I)で表わされるアミン化合物を少なくとも1種と、酸化防止剤とを含有させる。

【0013】また、本発明の電子写真用感光体においては、前記アミン化合物と併用する酸化防止剤がヒンダードフェノール構造単位を有する化合物、ヒドロキシル基を有するクロマン誘導体、有機イオウ系化合物、または有機リン系化合物であることが特に有効である。

【0014】電子写真プロセスにおいて、帯電時のコロナ放電により発生するオゾン及び露光光、除電光に含まれる紫外光は化学活性が強く電荷輸送物質を分解する。しかし、本発明における前記一般式(I)の化合物は優れた電荷輸送能を有し、低電荷輸送物質濃度においても電荷保持力、感度、残留電位等の電子写真特性に優れているため、前記の酸化防止剤を併用することにより、オゾン、紫外光あるいは熱などにより電荷輸送物質が分解し易い環境下においても、繰り返し使用において安定し

た特性を維持できる。

【0015】

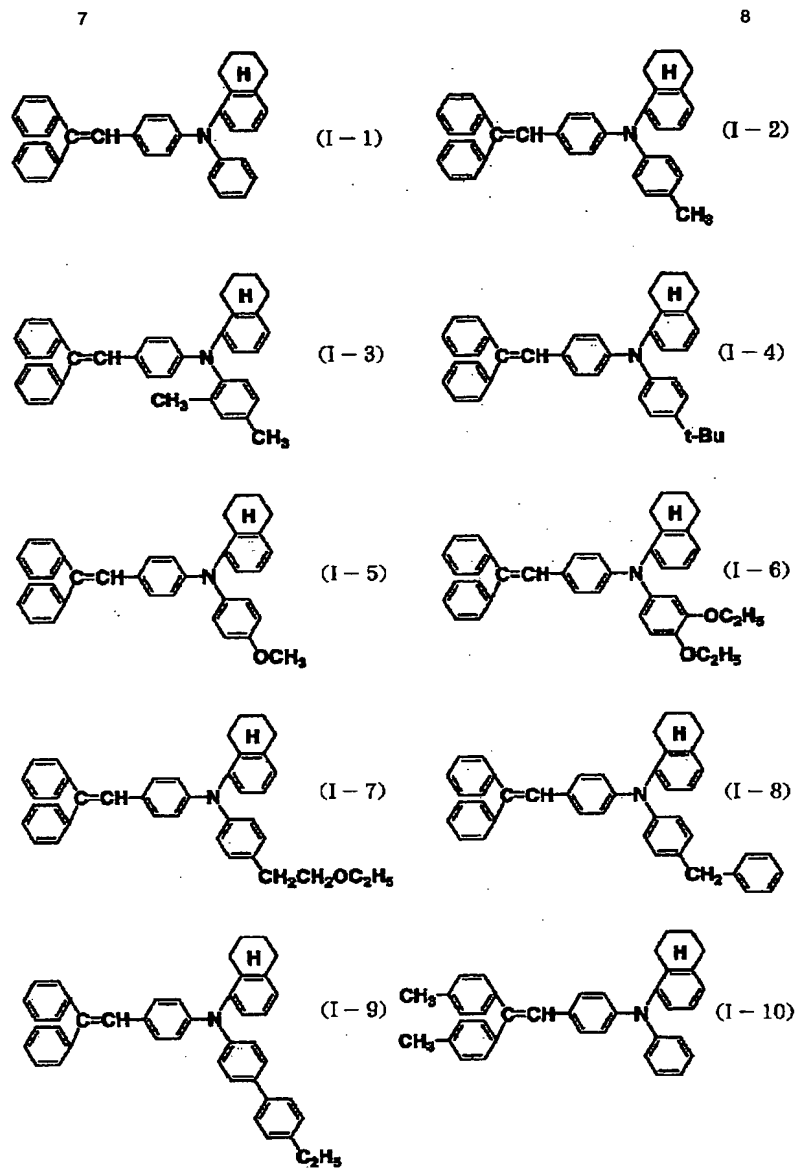
【発明の実施の形態】本発明に用いられる前記一般式

(I) で表わされる化合物について詳述する。前記一般式 (I) において、 Ar^1 が置換基を有するアリール基である場合、置換基としては、炭素数が 1～4 の低級アルキル基、炭素数が 1～4 の低級アルコキシ基、炭素数が 5～6 のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基又はハロゲン原子などが挙げられ、置換基が低級アルキル基あるいは低級アルコキシ基の場合は炭素数が 1～4 の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていてもよく、置換基がベンジル基あるいはフェニル基の場合は炭素数が 1～4 の低級アルキル基や炭素数が 1～4 の低級アルコキシ基又はハロゲン原子で更に置換されていてもよい。また、 Ar^1 のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、ピレニル基などが挙げられる。 Ar^2 が置換基を有するフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントリ

レン基である場合、置換基としては、炭素数が 1～4 の低級アルキル基、炭素数が 1～4 の低級アルコキシ基又はハロゲン原子などが挙げられ、置換基が低級アルキル基あるいは低級アルコキシ基の場合は炭素数が 1～4 の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていてもよい。

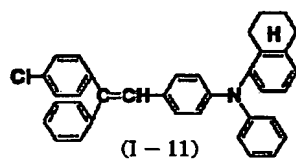
【0016】前記式中の X や Y あるいは Z が置換基を有するアリール基である場合、置換基としては、 Ar^1 が有することのできる前述した置換基と同じものが挙げられる。X が置換基を有するアルキル基である場合、置換基としては、炭素数が 1～4 の低級アルコキシ基、炭素数が 5～6 のシクロアルキル基、ハロゲン原子などが挙げられる。また、X、Y あるいは Z のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、ピレニル基などが挙げられる。

【0017】本発明に用いられる前記一般式 (I) で表わされる化合物の具体例としては次のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

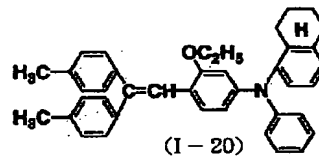
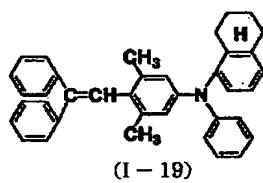
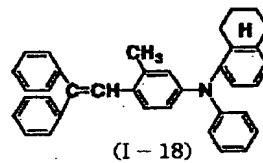
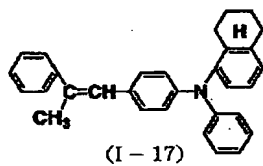
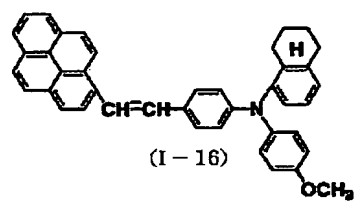
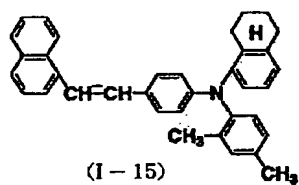
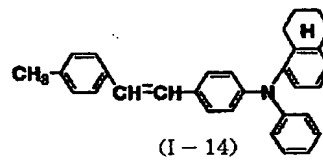
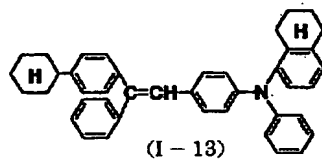
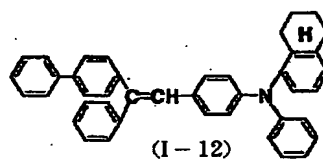


【0018】

9



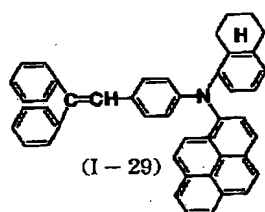
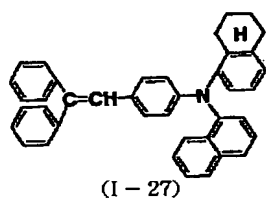
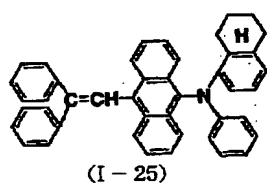
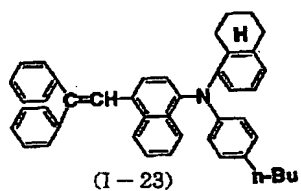
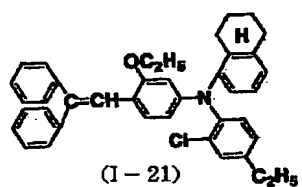
10



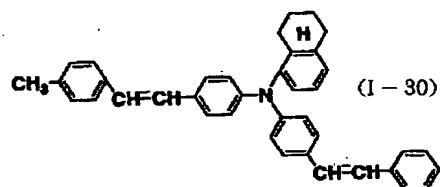
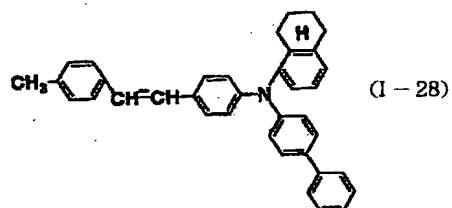
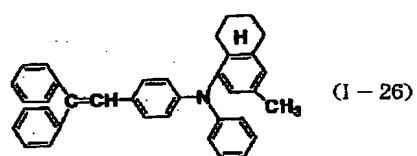
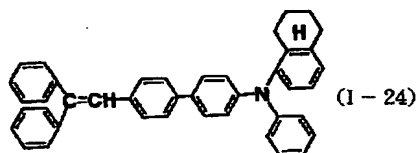
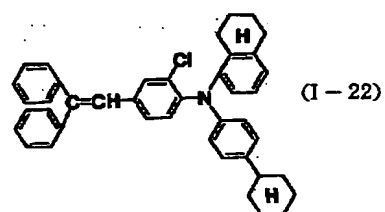
【0019】

(7)

11

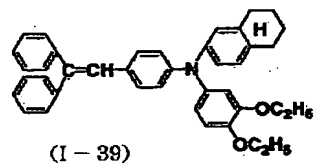
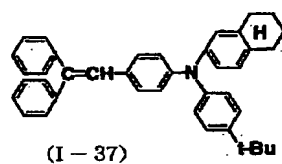
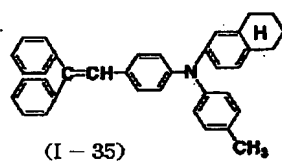
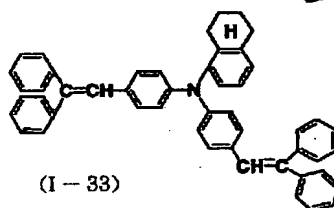
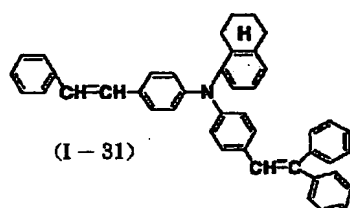


12

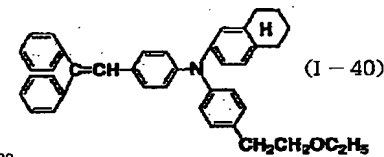
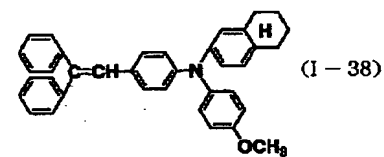
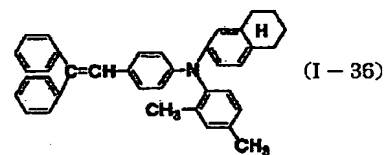
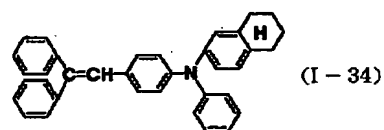
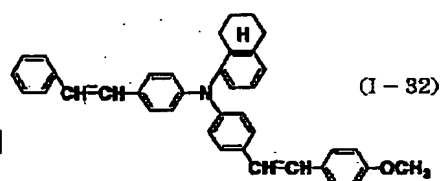


【0020】

13



14



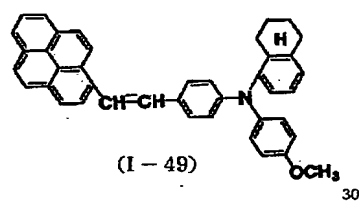
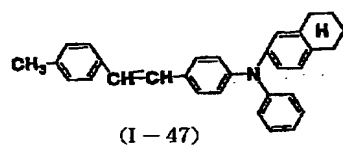
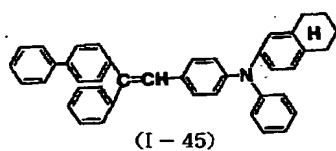
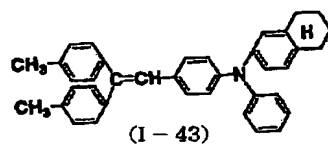
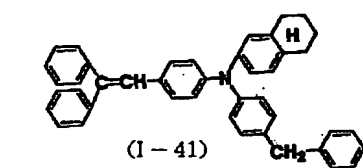
30

【0021】

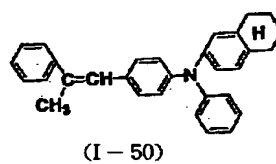
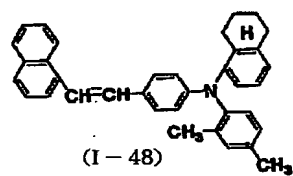
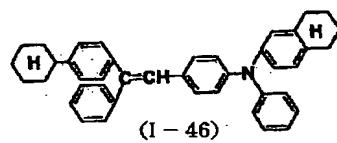
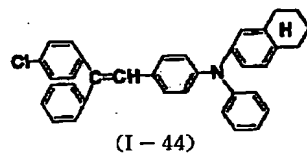
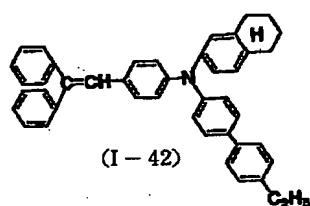
40

50

15

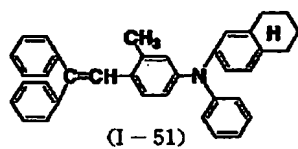


16

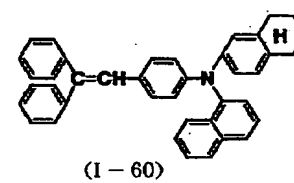
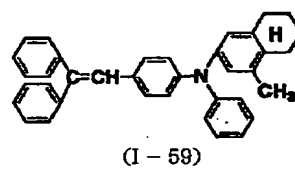
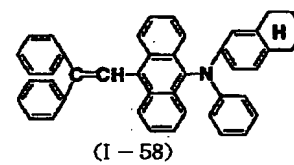
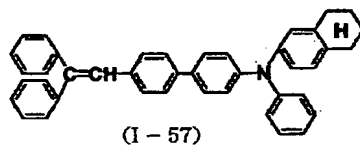
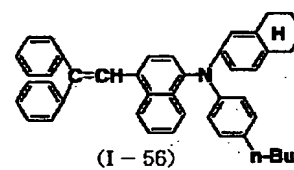
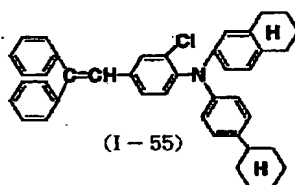
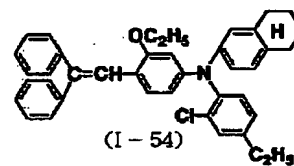
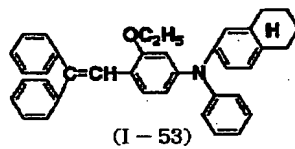
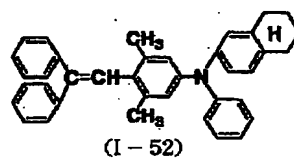


【0022】

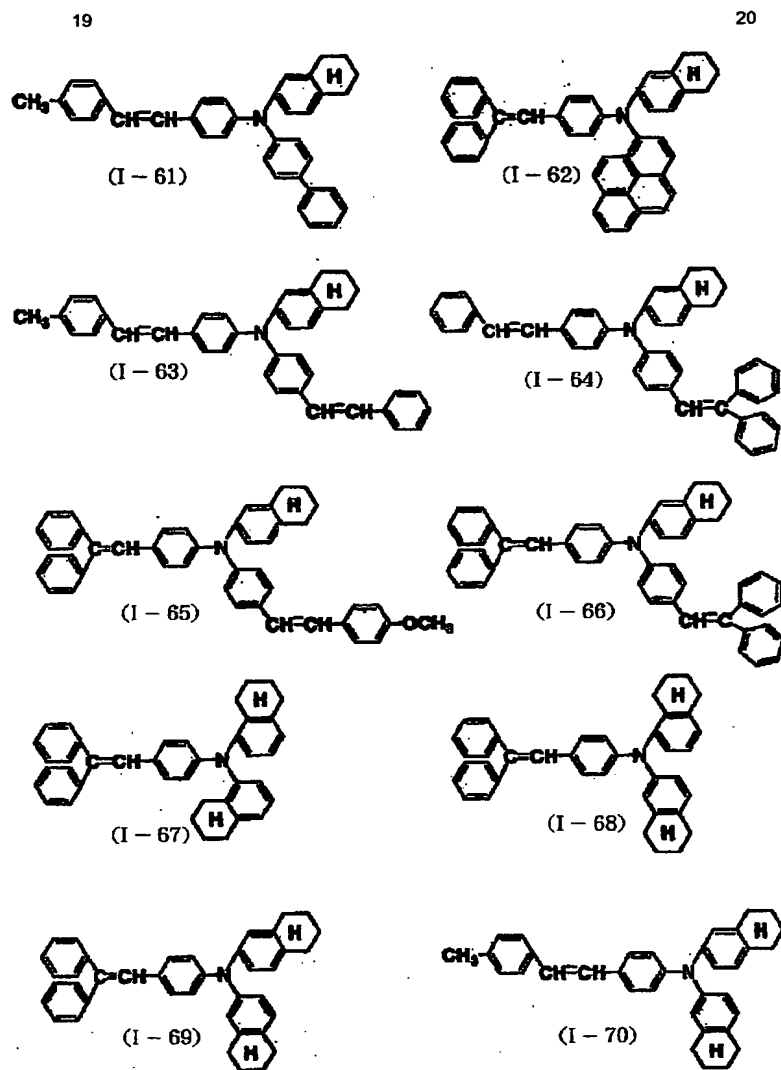
17



18



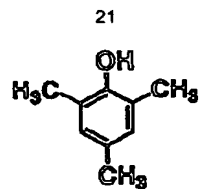
【0023】



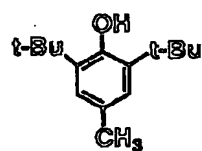
【0024】本発明における酸化防止剤として好適に用いられるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物の具体例としては次のようなものが挙げられるが、これ

らに限定されるものではない。

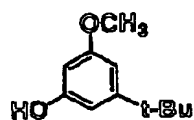
【0025】



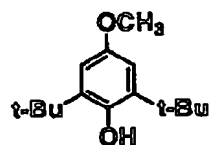
(II-1)



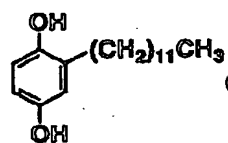
(II-2)



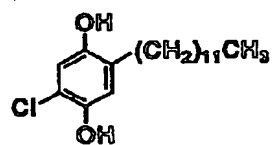
(II-3)



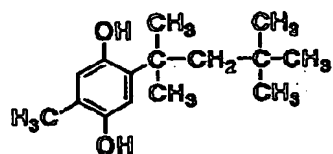
(II-4)



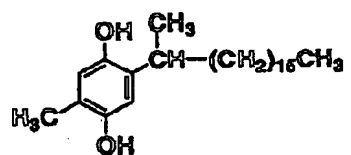
(II-5)



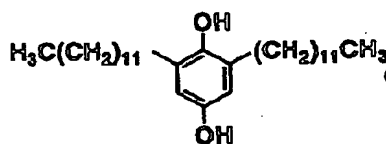
(II-6)



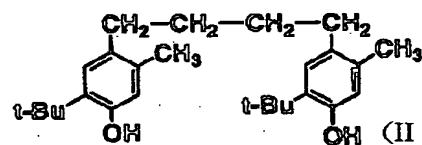
(II-7)



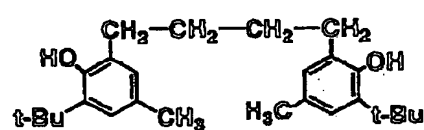
(II-8)



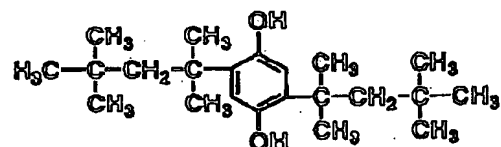
(II-9)



(II-10)

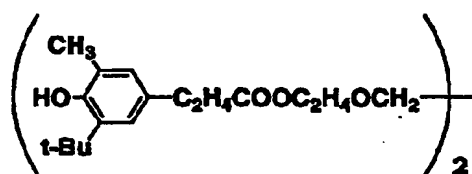


(II-11)



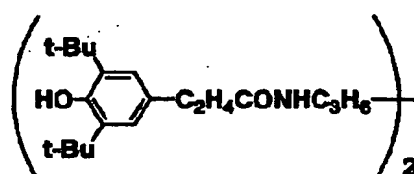
(II-12)

23

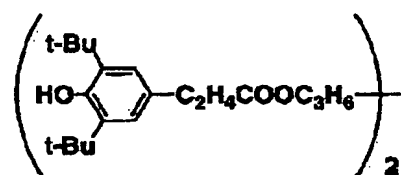


(II-13)

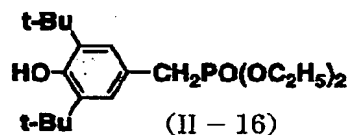
24



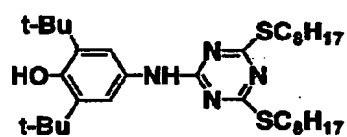
(II-14)



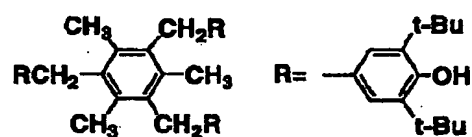
(II-15)



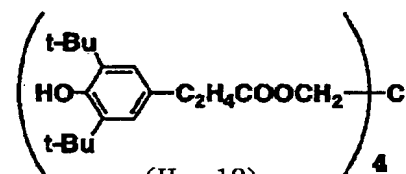
(II-16)



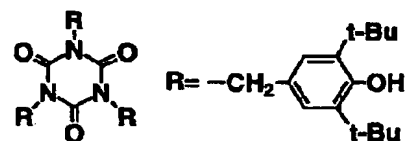
(II-17)



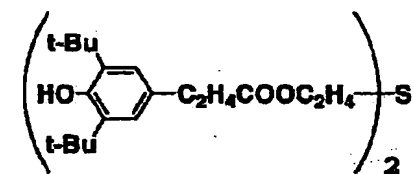
(II-18)



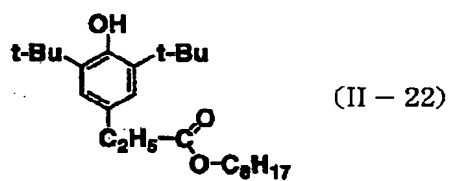
(II-19)



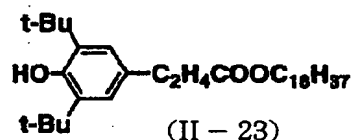
(II-20)



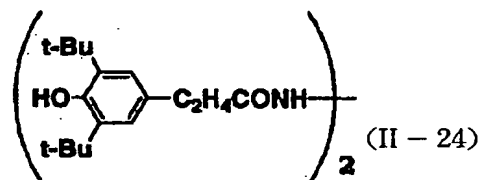
(II-21)



(II-22)



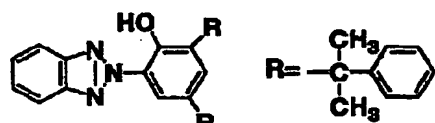
(II-23)



(II-24)

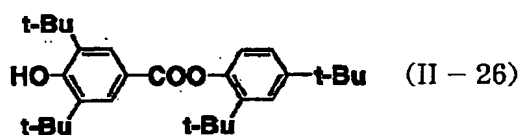
【0027】

25

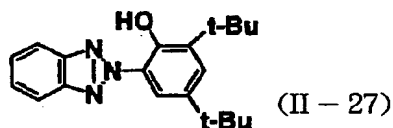


(II-25)

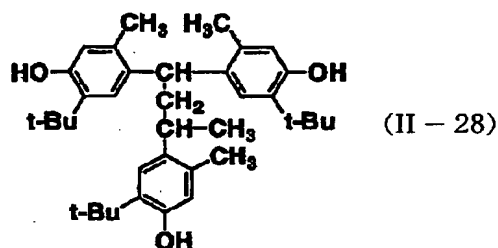
26



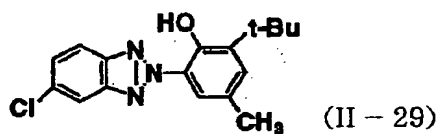
(II-26)



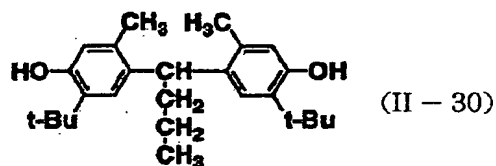
(II-27)



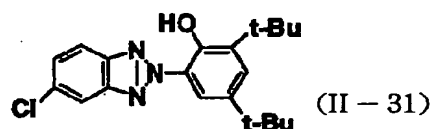
(II-28)



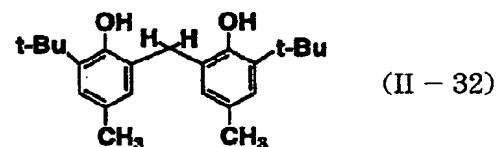
(II-29)



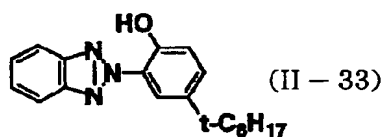
(II-30)



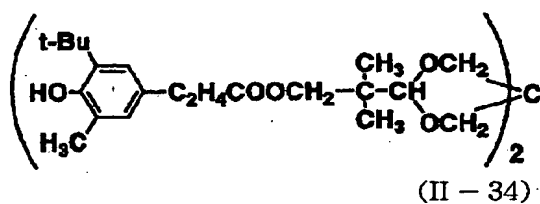
(II-31)



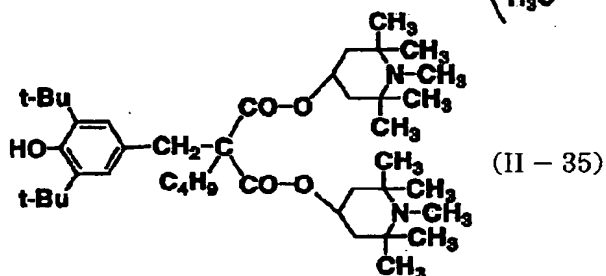
(II-32)



(II-33)



(II-34)



(II-35)

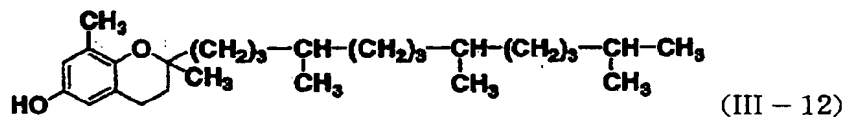
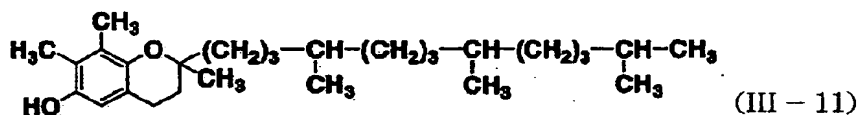
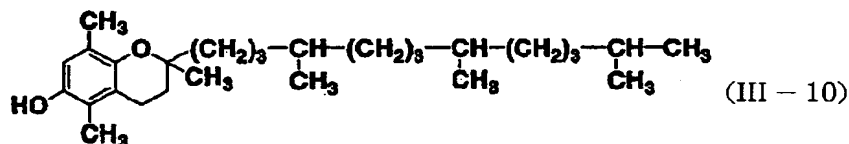
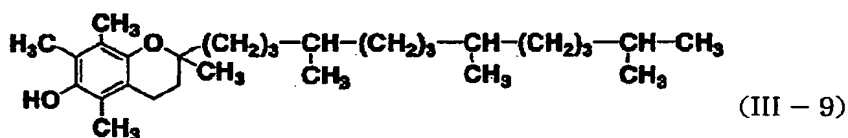
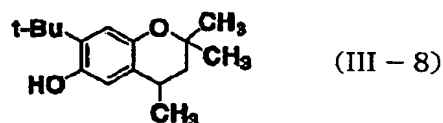
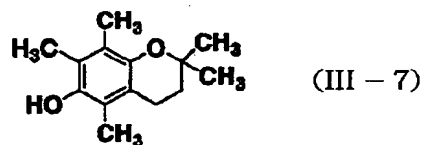
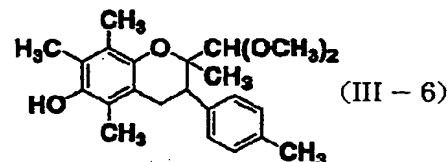
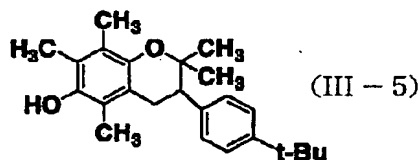
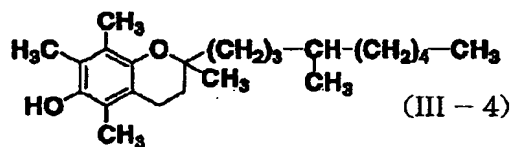
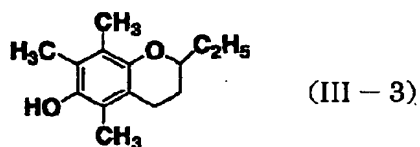
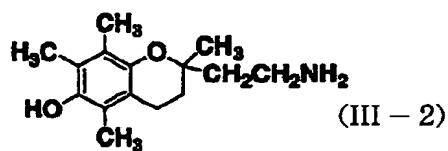
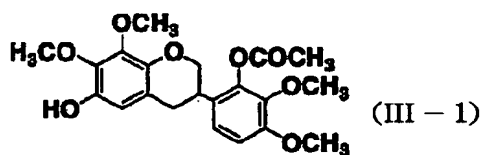
【0028】また、本発明における酸化防止剤として好適に用いられるヒドロキシル基を有するクロマン誘導体の具体例としては次のようなものが挙げられるが、これ

らに限定されるものではない。

【0029】

27

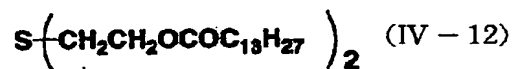
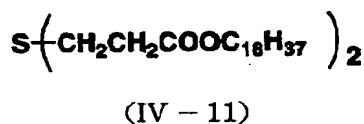
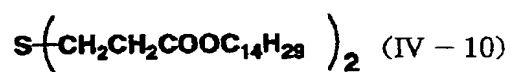
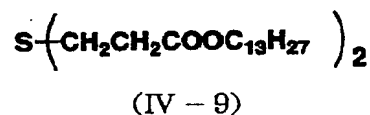
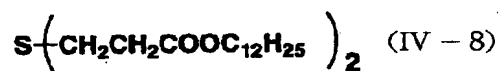
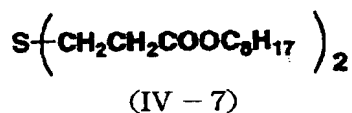
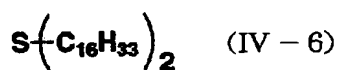
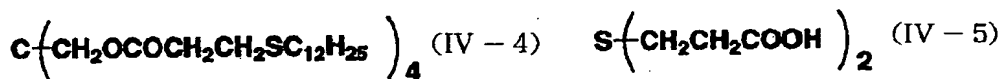
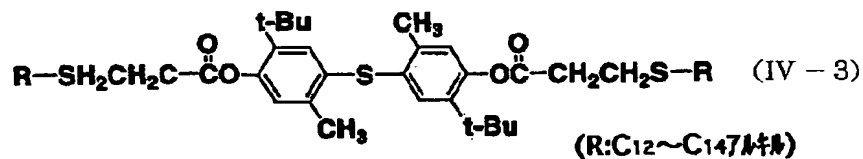
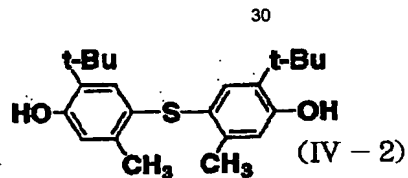
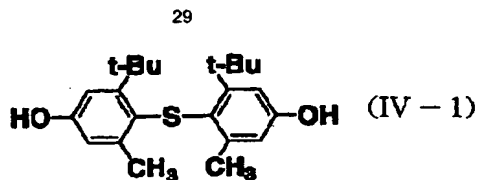
28



【0030】さらに、本発明における酸化防止剤として
好適に用いられる有機イオウ系化合物としては、イオウ
原子を含む有機化合物であれば特に限定はない。その代

40 表的な具体例としては次のようなものが挙げられるが、
これらに限定されるものではない。

【0031】

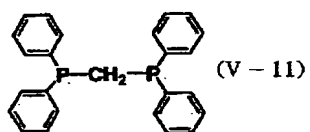
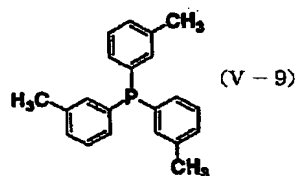
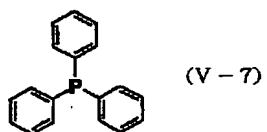
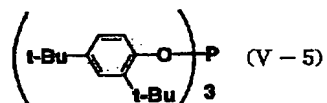
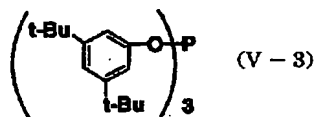
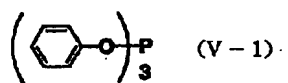


【0032】さらにまた、本発明における酸化防止剤として好適に用いられる有機リン系化合物としては、リン原子を含む有機化合物であれば特に限定はない。その代

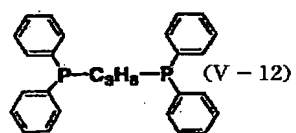
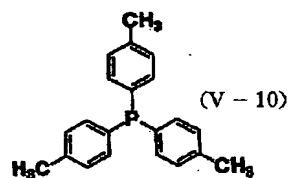
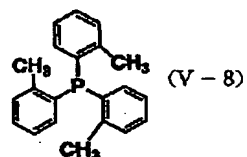
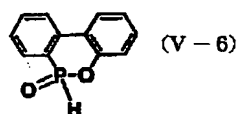
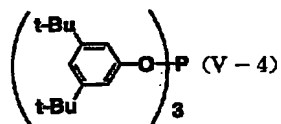
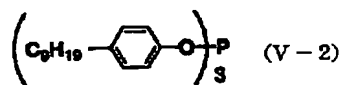
表的な具体例としては次のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

31



32

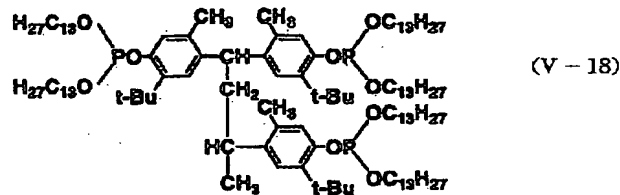
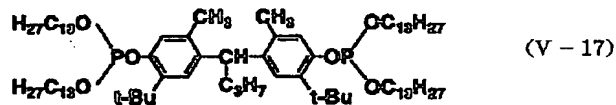
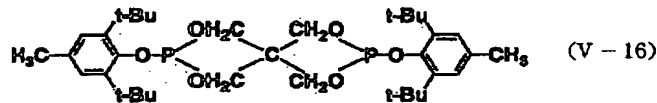
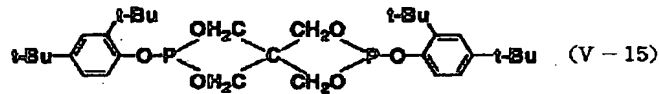
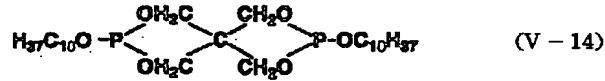
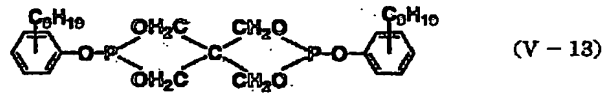


【0034】

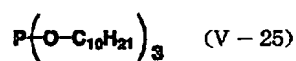
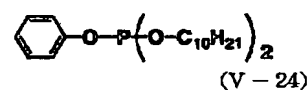
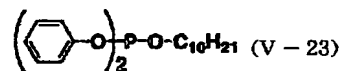
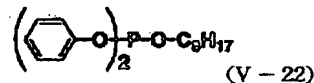
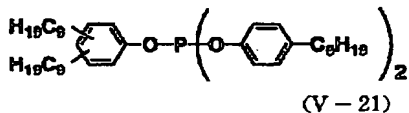
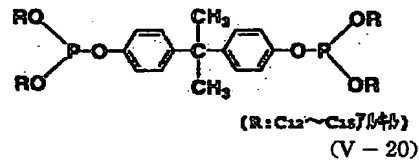
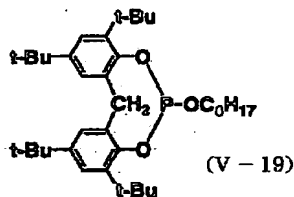
30

40

50



【0035】



【0036】以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。図1は負帯電の機能分離型電子写真用感光体の概念的断面図を、図2は正帯電の機能分離型電子写真用感光体の概念的断面図を、図3は主とし

50

て正帯電の単層型電子写真用感光体の概念的断面図を、図4は他の負帯電の機能分離型電子写真用感光体の概念的断面図を、図5は他の正帯電の機能分離型電子写真用感光体の概念的断面図を、また図6は他の主として正帯電

の単層型電子写真用感光体の概念的断面図を、夫々示している。図中、1は導電性基体、2は下引き層、3は電荷発生層、4は電荷輸送層、5は表面保護層、6は機能分離型の感光層、6Aは単層型の感光層である。

【0037】導電性基体1は、感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属、あるいはガラス、樹脂等に導電処理を施したものでよい。

【0038】下引き層2は、樹脂を主成分とする層やアルマイト等の酸化皮膜からなり、導電性基体から感光層への不要な電荷の注入防止、基体表面の欠陥被覆、感光層の接着性の向上等の目的で必要に応じて設けられる。樹脂バインダーとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。また樹脂バインダー中に金属酸化物微粒子等を含

有させてもよい。金属酸化物微粒子としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 ZrO_2 等を用いることが可能である。

【0039】下引き層2の膜厚は、下引き層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したときに残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

【0040】電荷発生層3は、有機光導電性物質を真空蒸着または有機光導電性物質の粒子を樹脂バインダー中に分散させた塗液を塗布して形成され、光を受容し電荷を発生する。またその電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層4への注入性が重要で、電場依存性が少なく低電場でも注入の良いことが望ましい。電荷発生層は電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は電荷発生物質の光吸収係数により決まり、一般的には $5\mu\text{m}$ 以下であり、好適には $1\mu\text{m}$ 以下である。電荷発生層は電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送物質などを添加して使用することも可能である。電荷発生物質としては無金属フタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、銅フタロシアニン、スズフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アゾ顔料、アントアントロン等の多環キノロン系顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、チアピリリウム顔料、キナクリドン顔料などを用いることができ、またこれらの顔料を組み合わせ用いてもよい。

【0041】また、電荷発生層に用いられる樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル系樹脂、フェノキシ樹脂、シリコーン

樹脂、メタクリル酸エステル樹脂およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。

【0042】電荷輸送層4は、樹脂バインダー中に電荷輸送物質を分散させた膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。

【0043】電荷輸送層4は、主成分として電荷輸送物質、樹脂バインダーから構成されるが、本発明ではオゾン、光あるいは熱等に対する安定性を向上させる目的で酸化防止剤を添加する。

【0044】本発明に用いられる電荷輸送物質としては、前記一般式(I)で表されるアミン化合物の1種又は2種以上が挙げられるが、かかるアミン化合物と他の電荷輸送物質との併用も可能である。併用される電荷輸送物質としては、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、ピラズロン化合物、オキサジアゾール化合物、他のアミン化合物及びポリビニルカルバゾールなどの電荷輸送性ポリマー等が挙げられる。

【0045】また、本発明における酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール構造単位を有する化合物、ヒドロキシル基を有するクロマン誘導体、有機イオウ系化合物又は有機リン系化合物が単独で、又は組み合わせ用いられるが、他の酸化防止剤との併用も可能である。

【0046】電荷輸送層に酸化防止剤を添加する場合は、電荷輸送物質とバインダー樹脂の合計100重量部に対して0.001~10重量部、より好適には0.005~5重量部の範囲で用いられる。

【0047】樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などが用いられるが、機械的、化学的および電気的安定性、密着性などのほかに電荷輸送物質との相溶性が重要である。

【0048】電荷輸送層の膜厚は実用的に有効な表面電位を維持するためには $3\sim 50\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好適には $10\sim 40\mu\text{m}$ である。

【0049】表面保護層5は、必要に応じて設けることができ、機械的ストレスに対する耐久性に優れ、さらに化学的に安定な物質で構成され、暗所ではコロナ放電の電荷を受容して保持する機能を有しており、かつ電荷発生層が感応する光を透過する性能を有し、露光時に光を透過し、電荷発生層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて表面電荷を中和消滅させることが必要である。

【0050】表面保護層は、ポリビニルブチラール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアリレート樹脂、変性シリコーン樹脂としてアクリル変性シリコーン樹脂、エポキシ変性シリコーン樹脂、アルキッド変性シリコーン樹脂、ポリエステル変性シリコーン樹脂、ウレタン変性シリコーン樹脂等の他、さらにハードコート剤としてのシリコーン樹脂など

が適用できる。これら変性シリコン樹脂は単独でも使用可能であるが、より耐久性を向上させる目的で SiO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 ZrO_2 を主成分とする被膜を形成できる金属アルコキシ化合物の縮合物との混合物が好適である。

【0051】表面保護層の膜厚は保護層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したとき残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

【0052】単層型の感光層6Aは、樹脂バインダー中に電荷発生物質、電荷輸送物質を分散させた塗膜であり、上記の電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂バインダー、酸化防止剤を同様に用いることができる。

【0053】単層型の感光層6Aの膜厚は実用的に有効な表面電位を維持するためには3~50 μm の範囲、より好適には10~40 μm である。

【0054】また、前記の積層型及び単層型の感光体の感光層中に感度の向上や残留電位の減少あるいは繰り返し使用時の特性変動を低減する目的で、必要に応じ電子受容物質を含有させることができる。電子受容物質としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水コハク酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノシノジメタン、クロラニル、プロマニル、 α -ニトロ安息香酸などの電子親和力の大きな化合物を挙げることができる。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。以下の例において、部は重要部を、%は重量%を夫々表す。先ずこの実施例に用いたチタニルオキシフタロシアニンの合成例を以下に「合成例」として示す。

合成例

フタロジニトリル128g、キノリン1000g中に、窒素雰囲気下で四塩化チタン47.5gを滴下した。滴下終了後、昇温し、加熱しながら200℃で8時間反応させ、放冷し、130℃で熱時濾過し、130℃に加熱したキノリン500g、さらに130℃に加熱したN-メチル-2-ピロリドンで洗浄した。

アルコール可溶性ナイロン（東レ（株）製；CM8000）	5部
アミノシラン処理された酸化チタン微粒子	5部
メタノール、塩化メチレン混合溶剤（6/4）	90部

次に、以下の組成の電荷発生層用分散液を前記の下引き層上にワイヤーバーを用いて塗工し、常圧下100℃で

チタニルオキシフタロシアニン（合成例）	1部
塩化ビニル系共重合樹脂（日本ゼオン（株）製；MR-110）	1部
塩化メチレン	98部

次に、以下の組成の電荷輸送層用溶液中を前記の電荷発生層上にワイヤーバーを用いて塗工し、常圧下100℃

アミン化合物（前記式（I-14））	10部
-------------------	-----

【0056】次に、メタノール、水の順に洗浄した。得られたウェットケーキを3%苛性ソーダ水溶液1000gに分散し、4時間加熱後、濾液が中性になるまで濾過水洗した。

【0057】次に、このケーキを3%の塩酸水溶液1000gに分散し、4時間加熱後、濾液が中性になるまで水洗し、さらにメタノールおよびアセトンで洗浄した。このアルカリ-酸-メタノール-アセトンの精製の操作を数回繰り返した後、乾燥した。収量は101.2gであった。

【0058】次に、このチタニルオキシフタロシアニン50gを-10℃以下の濃硫酸750gに、液温が-5℃以下で冷却攪拌しながら徐々に加えた。この液をさらに2時間攪拌した後、0℃の氷水中に滴下した。析出した青色物質を濾過水洗した後、このケーキを2%苛性ソーダ水溶液500gに分散した後加熱し、濾過後水洗し乾燥した。得られたチタニルオキシフタロシアニンの収量は47gであった。

【0059】次に、このチタニルオキシフタロシアニン40g、食塩100g、水400gの混合物をジルコニアビーズが充填されたサンドミル（シンマルエンタプライゼス社製；商品名「ダイノミル」）中で、室温下で、3時間分散し、微粒子化した。この後、ジクロロトルエン200gを加え、さらにサンドミルの稼働を続けた。

【0060】次に、内容物を取り出し、水蒸気蒸留でジクロロトルエンを留出させた後、残っているチタニルオキシフタロシアニンを水で濾過し、その後乾燥した。得られたチタニルオキシフタロシアニンのCuK α 線によるX線回折スペクトルは、ブラッグ角（2 $\theta \pm 0.2^\circ$ ）7.22°、9.60°、11.60°、13.40°、14.88°、18.34°、23.62°、24.14°、27.32°に明瞭な回折ピークを有し、かつ、9.60°の回折ピークが最大回折ピークであった。

【0061】実施例1

アルミ蒸着ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムのアルミ面上に以下の組成の下引き層用分散液をワイヤーバーを用いて塗工し、常圧下100℃で30分間乾燥して膜厚4 μm の下引き層を形成した。

アルコール可溶性ナイロン（東レ（株）製；CM8000）	5部
アミノシラン処理された酸化チタン微粒子	5部
メタノール、塩化メチレン混合溶剤（6/4）	90部

次に、以下の組成の電荷発生層用分散液を前記の下引き層上にワイヤーバーを用いて塗工し、常圧下100℃で

チタニルオキシフタロシアニン（合成例）	1部
塩化ビニル系共重合樹脂（日本ゼオン（株）製；MR-110）	1部
塩化メチレン	98部

で30分間乾燥して膜厚20 μm の電荷輸送層を形成した。

アミン化合物（前記式（I-14））	10部
-------------------	-----

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製：TS2050）
 添加化合物（前記式（II-2））
 塩化メチレン

10部

0.1部

90部

以上の様にして電子写真用感光体を作製した。

【0062】実施例2

実施例1において添加化合物を前記式（III-9）のものとする以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0063】実施例3

実施例1において添加化合物を前記式（IV-8）のものとする以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0064】実施例4

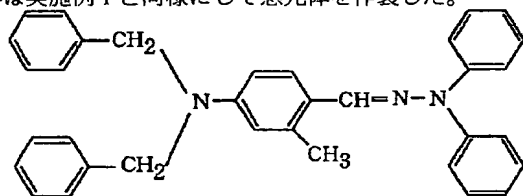
実施例1において添加化合物を前記式（V-8）のものとする以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0065】実施例5

実施例1においてアミン化合物を前記式（I-1）のものとする以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。

【0066】比較例1

実施例1において前記式（I-14）のアミン化合物を下記構造式（A）で表されるヒドラゾン化合物とする以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。



【0067】比較例2

比較例1において添加化合物を前記式（III-9）のものとする以外は比較例1と同様にして感光体を作製した。

【0068】比較例3

比較例1において添加化合物を前記式（IV-8）のもの

アルコール可溶性ナイロン（東レ（株）製：CM8000） 5部

アミノシラン処理された酸化チタン微粒子 5部

メタノール、塩化メチレン混合溶剤（6/4） 90部

次に、以下の組成の単層型感光層用分散液を前記の下引き層上にワイヤーバーを用いて塗工し、常圧下100℃

アミン化合物（前記式（I-47）） 8.5部

X型無金属フタロシアニン 0.5部

ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製：TS2050） 11部

添加化合物（前記式（II-2）） 0.5部

塩化メチレン 90部

以上の様にして電子写真用感光体を作製した。

【0073】実施例7

実施例6において添加化合物を前記式（III-9）のものとする以外は実施例6と同様にして感光体を作製した。

【0074】実施例8

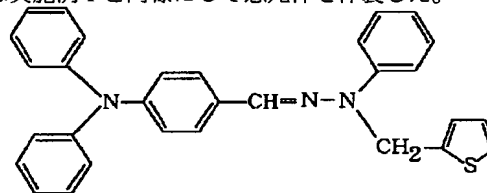
とする以外は比較例1と同様にして感光体を作製した。

【0069】比較例4

比較例1において添加化合物を前記式（V-8）のものとする以外は比較例1と同様にして感光体を作製した。

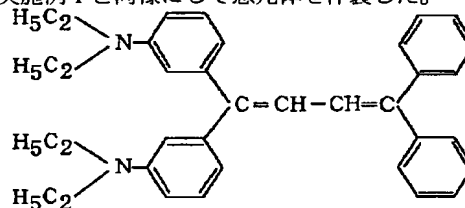
【0070】比較例5

実施例1において前記式（I-14）のアミン化合物を下記構造式（B）で表されるヒドラゾン化合物とする以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。



【0071】比較例6

実施例1において前記式（I-14）のアミン化合物を下記構造式（C）で表されるブタジエン化合物とする以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。



【0072】実施例6

アルミ蒸着PETフィルムのアルミ面上に以下の組成の下引き層用分散液をワイヤーバーを用いて塗工し、常圧下100℃で30分間乾燥して膜厚4μmの下引き層を形成した。

で30分間乾燥して膜厚20μmの単層型感光層を形成した。

実施例6において添加化合物を前記式（IV-8）のものとする以外は実施例6と同様にして感光体を作製した。

【0075】実施例9

実施例6において添加化合物を前記式（V-8）のものとする以外は実施例6と同様にして感光体を作製した。

【0076】実施例10

実施例6においてアミン化合物を前記式(I-34)のものとする以外は実施例6と同様にして感光体を作製した。

【0077】比較例7

実施例6において前記式(I-47)のアミン化合物を前記ヒドラゾン化合物(A)とする以外は実施例6と同様にして感光体を作製した。

【0078】比較例8

比較例7において添加化合物を前記式(III-9)のものとする以外は比較例7と同様にして感光体を作製した。

【0079】比較例9

比較例7において添加化合物を前記式(IV-8)のものとする以外は比較例7と同様にして感光体を作製した。

【0080】比較例10

比較例7において添加化合物を前記式(V-8)のものとする以外は比較例7と同様にして感光体を作製した。

【0081】比較例11

実施例6において前記式(I-47)のアミン化合物を前記ヒドラゾン化合物(B)とする以外は実施例6と同様にして感光体を作製した。

【0082】比較例12

実施例6において前記式(I-47)のアミン化合物を前記ブタジエン化合物(C)とする以外は実施例6と同

様にして感光体を作製した。

【0083】電気特性評価として、得られた板状感光体を用い、川口電機製作所(株)製静電複写紙試験装置EPA-8100にて評価を行った。まず、23℃、51%RHの環境下で、暗所にて、表面電位を約-650Vになるようにコロナ放電により帯電させ帯電直後の表面電位 V_0 を測定し、続いてコロナ放電を中止し暗所で5秒間放置後、表面電位 V_5 を測定し、電位保持率 V_{K5} (%)を求めた。

$$10 \quad \text{電位保持率 } V_{K5} (\%) = V_5 / V_0 \times 100$$

V_0 : 帯電直後の表面電位

V_5 : 5秒間放置後の表面電位

【0084】次に、ハロゲンランプの光をフィルターにて780nmに分光した $1.0 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光を5秒間露光し、表面電位が-100Vになるのに要する露光量を感度E100($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)として求め、露光後5秒後の表面電位を残留電位 V_r (V)として求めた。さらに、同様の感光体に対し前記プロセスを1万回繰り返し行い、繰り返し後の電位保持率 V_{K5} 、感度E100及び残留電位 V_r を求めた。実施例1~10および比較例1~12で作製した感光体の電気特性を下記の表1に示す。

【0085】

【表1】

試料	電荷輸 送物質	添加 化合物	初期			10000回繰り返し後		
			Vk5 (%)	E100 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	Vr (V)	Vk5 (%)	E100 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	Vr (V)
実施例1	I-14	II-2	96.0	0.31	-22	95.8	0.34	-25
実施例2	I-14	III-9	96.3	0.35	-25	95.6	0.37	-28
実施例3	I-14	IV-8	95.7	0.28	-20	95.4	0.33	-24
実施例4	I-14	V-8	95.9	0.33	-23	95.2	0.36	-30
実施例5	I-1	II-2	96.4	0.43	-29	96.1	0.46	-32
実施例6	I-47	II-2	89.1	0.82	92	87.4	0.87	98
実施例7	I-47	III-9	89.7	0.88	100	88.5	0.95	110
実施例8	I-47	IV-8	88.9	0.83	91	86.3	0.88	99
実施例9	I-47	V-8	89.3	0.85	95	87.7	0.90	104
実施例10	I-34	II-2	90.8	0.94	108	89.1	1.06	115
比較例1	A	II-2	94.9	0.44	-28	89.6	0.58	-43
比較例2	A	III-9	95.4	0.47	-32	93.4	0.61	-54
比較例3	A	IV-8	94.7	0.42	-27	92.7	0.55	-48
比較例4	A	V-8	95.1	0.44	-30	85.4	0.53	-45
比較例5	B	II-2	94.4	0.50	-37	87.3	0.72	-61
比較例6	C	II-2	92.2	0.22	-15	74.6	0.18	-12
比較例7	A	II-2	80.7	1.04	112	71.5	1.22	126
比較例8	A	III-9	81.1	1.08	116	72.1	1.47	152
比較例9	A	IV-8	80.2	1.01	108	70.6	1.39	141
比較例10	A	V-8	80.5	1.05	110	68.2	1.25	129
比較例11	B	II-2	79.8	1.16	127	77.3	1.53	157
比較例12	C	II-2	76.7	0.93	91	64.7	1.18	123

【0086】表1からわかるように、電荷輸送物質が前
記一般式(I)で表されるアミン化合物であり、かつヒ
ンダードフェノール構造単位を有する化合物、ヒドロキ
シル基を有するクロマン誘導体、有機イオウ系化合物又
は有機リン系化合物を添加した感光体は、電位保持力、
感度、残留電位などの電子写真特性に優れ、更に耐オゾ
ン性、耐光性に優れ、繰り返し使用においても電位保持
力の低下、感度の低下、残留電位の上昇等の疲労劣化が
抑制される。よって、高電荷輸送能を有する本発明に係
る電荷輸送物質に酸化防止剤、特には上記に示される化
合物をオゾン、光あるいは熱による劣化を抑制する目的
で用いた感光体の優位性は明らかである。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、電荷輸送物質として前
記一般式(I)で表されるアミン化合物を用い、かつ酸
化防止剤、特にはヒンダードフェノール構造単位を有す
る化合物、ヒドロキシル基を有するクロマン誘導体、有
機イオウ系化合物又は有機リン系化合物を含有させるこ
とにより、化学活性の強い紫外光やオゾンガスによる電
荷輸送物質の分解が抑制されるため、耐オゾン性、耐光
性に優れ、繰り返し使用においても電位保持力の低下、

感度の低下、残留電位の上昇等の疲労劣化のない電子写
真用感光体が得られる。よって、本発明における電子写
真用感光体は、コロトロン、スコロトロン等の非接触帯
電方式、ローラー、ブラシ等の接触帯電方式、さらには
磁性一成分、非磁性一成分、二成分現像方式を具備する
各種複写機、プリンターに適用され、顕著な効果が得ら
れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る負帯電の機能分離型
電子写真用感光体を示す概念的断面図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る正帯電の機能分離型
電子写真用感光体を示す概念的断面図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る主として正帯電の単
層型電子写真用感光体を示す概念的断面図である。

【図4】本発明の異なる実施の形態に係る負帯電の機能
分離型電子写真用感光体を示す概念的断面図である。

【図5】本発明の異なる実施の形態に係る正帯電の機能
分離型電子写真用感光体を示す概念的断面図である。

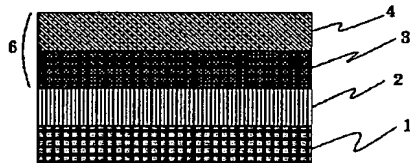
【図6】本発明の異なる実施の形態に係る主として正帯
電の単層型電子写真用感光体を示す概念的断面図であ
る。

【符号の説明】

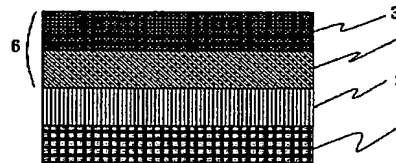
- 1 導電性基体
2 下引き層
3 電荷発生層

- 4 電荷輸送層
5 表面保護層
6 感光層
6A 感光層

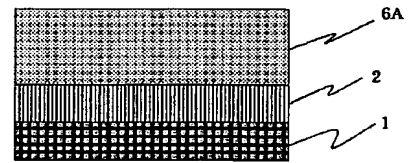
【図 1】



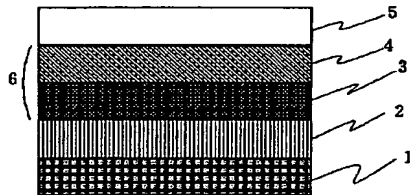
【図 2】



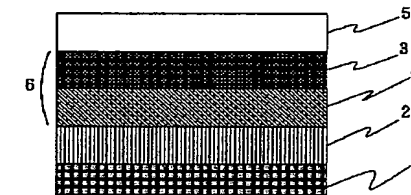
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

